Synthesen von Hydroxylderivaten und Carboxylderivaten des p-Aminodiphenylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Carl Gebauer

aus Budapest.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei von Heinrich John
1909.

Referent: Herr Professor Dr. Vorländer.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1907—1909 in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. auf Anregung und unter Beratung des Leiters dieses Institutes, Herrn Professor Dr. E. Erdmann, ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Professor Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

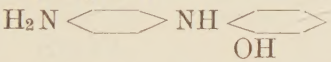
https://archive.org/details/IA41548112_0025

Inhalts-Verzeichnis.

Folgende Verbindungen sind von mir in nachstehender Arbeit dargestellt und beschrieben worden:

I. Hydroxylderivate des p-Aminodiphenylamins und des 2,4-Diamino-diphenylamins.

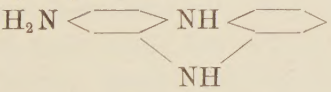
1) **4-Amino-2'-oxy-diphenylamin**



Salze: Sulfat, Chlorhydrat.
Derivate: zweifach aethylierte Verbindung, Diacetyl- Dibenzoylverbindung.

2) **4-Amino-4'-oxy-diphenylamin** [schon bekannt.]
Salze: Chlorhydrat, Sulfat, Pikrat.
Derivate: Diacetyl-, Dibenzoyl-, Monomethylderivat, sowie das Thionylamin.

3) **Anhydrid des 2,4-Diamino-2'-oxy-diphenylamin**, oder: **p-Amino-dihydrophenazin.**

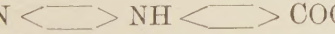


Salz: Chlorhydrat.
Derivate: Monobenzoyl-, Triacetyl- und Benzoyl-diacetyl-derivat.

Durch Oxydation wurde aus dem p-Amino-dihydro-phenazin das schon bekannte p-Amino-phenazin erhalten.

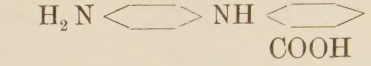
II. Carboxylderivate des p-Aminodiphenylamins.

1) **4-Amino-diphenylamin-4'-carbonsäure**



Salze: Chlorhydrat; Natriumsalz und Baryumsalz
Derivat: Monobenzoylverbindung.

2) 4-Amino-diphenylamin-2′-carbonsäure

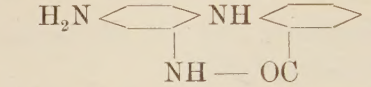


aus der neu dargestellten

4-Nitro-diphenylamin-2′-carbonsäure, welche durch ihr Natrium-, Kalium- und Baryumsalz näher charakterisiert wurde.

Salze: Chlorhydrat, Natrium- und Baryumsalz.

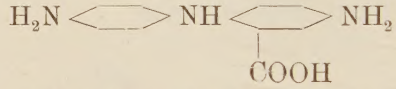
3) Anhydrid der 2,4-Diamino-diphenylamin-2′-carbonsäure.



Salz: Chlorhydrat.

Derivate: Monoacetyl- und Monobenzoylverbindung.

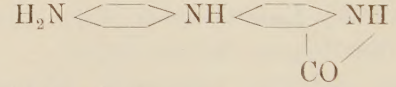
4) 4,4′-Diamino-diphenylamin-2′-carbonsäure.



Salze: Chlorhydrat; Natrium-, Kalium- und Baryumsalz.

Derivate: Diacetyl-, Dibenzoylverbindung.

5) Anhydrid der 4,4′-Diamino-diphenylamin-3′-carbonsäure.



Salz: Chlorhydrat.

Derivat: Monoacetylverbindung.

Das p-Aminodiphenylamin ist nicht nur eine wohlcharakterisierte, sondern heutzutage infolge ihrer technischen Verwendung auch leicht zugängliche Base.

Ihre durch Substitution entstehenden Derivate bieten indessen der experimentellen Forschung noch ein weites Feld. Schon die Monosubstitutionsprodukte, in welchen — abgesehen von der Aminogruppe — noch ein Wasserstoffatom der beiden Benzolkerne durch ein anderes Atom oder Radikal ersetzt ist, sind höchst unvollständig bekannt. Nur sehr wenige dieser Monosubstitutionsprodukte sind in der wissenschaftlichen Literatur genauer beschrieben und ihrer Konstitution nach festgestellt. Über einzelne hierher gehörige Substanzen finden sich spärliche Notizen in den Patentschriften zerstreut.

Nachdem ein Beitrag zur Ausfüllung der vorhandenen Lücke hinsichtlich der Monosulfosäuren des p-Aminodiphenylamins durch die aus dem hiesigen Institut für angewandte Chemie hervorgegangene Dissertation von B. Schöner [1]) geliefert worden ist, hat mir Herr Professor Dr. E. Erdmann die Aufgabe gestellt, einige Hydroxyl- und Carboxylderivate des p-Aminodiphenylamins, also Abkömmlinge von weniger stark saurer Natur, als es die Sulfosäuren sind, herzustellen und zu charakterisieren.

Bei der Bearbeitung dieser Aufgabe habe ich mich nicht ausschliesslich auf Monosubstitutionsprodukte des p-Aminodiphenylamins beschränkt, sondern auch einige Derivate in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche ausser Hydroxyl oder Carboxyl noch eine zweite Aminogruppe enthalten.

---

[1]) Über eine durch Sulfurierung erhältliche Monosulfosäure des p-Aminodiphenylamins und ihren Vergleich mit den bekannten p-Aminodiphenylaminsulfosäuren, Halle a. S., 1908.

Methoden der Synthese von p-Aminodiphenylaminderivaten.

Zur Herstellung der Hydroxyl- und Carboxylderivate des p-Aminodiphenylamins bin ich nicht von der letzteren Base selbst ausgegangen. Vielmehr habe ich die Synthese stets durch Kondensation von zwei verschiedenen einfachen Benzolderivaten ausgeführt. Hierfür dienten mir die folgenden Methoden:

1. Kondensation von Paraphenylendiamin mit einem Aminophenol bei Gegenwart von Chlorzink, wobei sich Ammoniak abspaltete.

2. Gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol oder von p-Phenylendiamin und einem substituierten Phenol und Reduktion des entstandenen Indophenols zu der entsprechenden Leukoverbindung, welche ein Derivat des p-Aminodiphenylamins ist.

Zur Oxydation habe ich mich eines Verfahrens der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) in Berlin bedient. Es beruht auf der Verwendung von unterchlorigsaurem Natrium bei Gegenwart von Kupfersulfatlösung.

3. Gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und einer Aminobenzoësäure nach dem unter 2. erwähnten Verfahren.

Das zunächst entstehende Indamin wurde zur Leukoverbindung, nämlich einem Carboxylderivat des p-Aminodiphenylamins, reduziert.

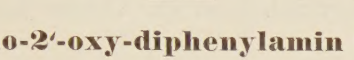
4. Das Verfahren von F. Ullmann [2]) zur Darstellung von Diphenylaminderivaten. Es beruht auf dem Ersatz eines Halogenatoms durch einen aromatischen Rest bei Gegenwart von fein verteiltem, metallischem Kupfer („Kupferbronze"). Ich habe nach diesem Verfahren o-Chlorbenzoësäure mit p-Nitranilin kondensiert und dann durch Reduktion 4-Amino-diphenylamin-2′-carbonsäure erhalten.

5. Kondensation von 2,4-Dinitro-1-Chlor-benzol mit aromatischen Basen. Diese Reaktion, bei der sich unter Salmiakabspaltung Diphenylaminderivate bilden, ist altbekannt und zuerst von Willgerodt [3]), dann von Leymann [4]), Jourdan [5]), Schoepff [6]), Nietzki [7]) und Anderen benutzt worden.

[1]) D. R. P. No. 204596; Chem. Centr. 1909 I, 115.
[2]) Ber. **36**, 2382 (1903), cf. Ullmann und Bielecki, Ber. **34**, 2174 (1901).
[3]) Ber. **12**, 768 (1879).
[4]) Ber. **15**, 1233 (1885).
[5]) Ber. **18**, 1444 (1885).
[6]) Ber. **22**, 900 (1889).
[7]) Ber. **24**, 3588 (1891); **28**, 2973 (1895).

I. Hydroxylderivate des p-Aminodiphenylamins.

1) 4-Amino-2'-oxy-diphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2$



Zur Darstellung dieser Base wurden molekulare Mengen von o-Aminophenol und p-Phenylendiamin mit Chlorzink als Kondensationsmittel gemischt und in einem nicht zu grossen Kolben im Ölbade 8 Stunden lang auf 200 – 205° erhitzt.

Um hierbei die Oxydation durch Luftsauerstoff soweit wie möglich zu vermeiden, wird der Kolben mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossen und während der Erhitzung ein langsamer Strom von Kohlensäure durchgeleitet.

Die bei 200° schon erhebliche Sublimation des o-Aminophenols lässt sich dadurch beschränken, dass man die Mischung im Kolben mit wasserfreiem Chlorzink dünn überschichtet und überhaupt Chlorzink in reichlichem Überschuss verwendet [1]).

Auch wurde unter Berücksichtigung des Umstandes, dass hauptsächlich o-Aminophenol wegsublimiert, letzteres im Überschusse angewandt.

Beispielsweise wurden

21 g o-Aminophenol
15 g p-Phenylendiamin
20 g Chlorzink

in einem Glaskölbchen zusammen erhitzt und dabei ein sehr langsamer Strom trockner Kohlensäure (alle zwei Sekunden eine Blase) hindurchgeleitet. Während des Erhitzens spaltet sich Ammoniak ab.

Die fertige Schmelze wird nach Abkühlung fein gerieben und das dunkel gefärbte Pulver mit kochendem Wasser behandelt. Nachdem 6 mal mit je 500 Cc Wasser ausgekocht war, hinterblieb noch ein fast schwarzer Rückstand, welcher getrocknet 9 g betrug.

Aus dem wässrigen Auszug wurde zunächst durch Zusatz von Sodalösung alles Zink in der Siedehitze gefällt und abfiltriert. Das abgekühlte Filtrat wurde unverzüglich mit Äther extrahiert.

[1]) Chlorcalcium ist an Stelle von Chlorzink nicht verwendbar, denn bei Gegenwart von Chlorcalcium verläuft die Kondensation in ganz anderem Sinne, ohne Ammoniakabspaltung.

Da die neue Base in Äther ziemlich schwer löslich ist, wurde das Ausschütteln 6 mal wiederholt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein graublauer, krystallinischer, an der Luft sich leicht dunkler färbender Rückstand. Er enthält neben der neuen Base noch o-Aminophenol. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser lässt sich erstere rein erhalten.

Bei dieser Reinigung wurde die intensive violette Farbreaktion mit Vorteil benutzt, welche die neue Substanz mit Eisenchlorid liefert. o-Aminophenol färbt sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun. Es wurde solange umkrystallisiert, bis sowohl Krystalle wie Mutterlauge mit Eisenchlorid jene schöne Violettfärbung gaben. Wenn dieser Punkt erreicht war, bot auch die Krystallisation unter dem Mikroskop den einheitlichen Anblick kleiner viereckiger Täfelchen.

Die Schmelzen sind auch in etwas grösserem Massstabe als bei diesem Versuch ausgeführt worden, nämlich mit 86 g p-Phenylendiamin. Die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Präparate der neuen, durch häufiges Umkrystallisieren gereinigten Substanz wurden bei 106° getrocknet und analysiert.

I. 0,1901 g Substanz gaben:
0,5001 gr CO_2
0,1003 „ H_2O.

II. 0,1919 g Substanz gaben:
0,5054 gr CO_2
0,1013 „ H_2O.

III. 0,1909 g Substanz gaben:
0,5025 gr CO_2
0,1078 „ H_2O.

IV. 0,1921 g Substanz gaben:
0,5062 gr CO_2
0,1101 „ H_2O.

V. 0,1457 g Substanz gaben:
bei 23° 756 mm Druck
51 ccm N.

VI. 0,3976 g Substanz gaben:
bei 13° 754 mm Druck
47,60 ccm N.

VII. 0,2341 g Substanz gaben:
bei 14,45° 767 mm Druck
32,80 ccm N.

	Gefunden: %								Berechnet für $C_{12}H_{12}ON_2$ [M = 199]:
	I	II	III	IV	V	VI	VII	Mittel %	%
C	71,7	71,8	71,8	71,9				71,8	71,9
H	5,9	5,8	6,3	6,4				6,1	6,0
N					13,8	14,0	14,0	13,9	14,0.

Nach Herstellungsweise und gefundener Zusammensetzung kann es sich nur um das noch nicht bekannte 4-Amino-2'-oxy-diphenylamin $NH_2<\!\!\rule{1em}{0.4pt}\!\!>NH<\!\!\rule{1em}{0.4pt}\!\!>$ (OH) handeln, womit die Eigenschaften übereinstimmen. Es ist entstanden nach der Gleichung

$$NH_2 . C_6H_4 . NH_2 + NH_2 . C_6H_4 . OH = NH_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . OH + NH_3.$$

Die Ausbeute ist keine gute, da bestenfalls nur die Hälfte vom Gewicht des angewandten p-Phenylendiamins an der neuen Base (im rohen Zustande) erhalten wurde. Das entspricht 27% der Theorie; bei der Reinigung geht aber noch viel verloren.

Wesentliche Mengen der angewandten Materialien befinden sich in der ausgeätherten, wässrigen Lösung, nicht in unveränderter Form, sondern in Form eines aus gleichen Molekülen entstandenen Additionsproduktes von o-Aminophenol und p-Phenylendiamin, welches von Äther nicht aufgenommen wird. Dies ergibt sich auch aus nachfolgendem Versuch.

Die mit Äther ausgeschüttelte alkalische Lösung wurde mit Salzsäure eben neutralisiert, dann im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb ein rotbrauner Rückstand, welcher mit absolutem Alkohol extrahiert wurde. Die organische Substanz geht in Lösung, während das vorhandene Chlornatrium zurückbleibt. Aus der filtrierten Lösung wurde der Alkohol im Vakuum entfernt. Die so erhaltene Verbindung, ein rotbraunes, amorphes Pulver, welches bei 164° schmilzt, gibt nicht mehr die charakteristischen Farbreaktionen des p-Phenylendiamins

oder des o-Aminophenols, sondern färbt sich mit Eisenchloridlösung nach einiger Zeit blau, bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat grünlich. Aus der Analyse folgt die Zusammensetzung

$C_{12}H_{15}ON_3$, d. h. $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_4(OH).NH_2$.

Analyse:

I. 0,3146 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben
0,7645 g CO_2 und 0,2040 g H_2O.

II. 0,2015 g Substanz gaben
0,4901 g CO_2 und 0,1329 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1788 g Substanz gaben
30,09 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{15}ON_3$ [M = 216]:
	%	%
C 66,3	66,3	66,3
H 7,2	7,4	7,0
N 19,4	—	19,4

Diese Substanz kann als eine salzartige Verbindung von p-Phenylendiamin und o-Aminophenol betrachtet werden, wie sie p-Phenylendiamin auch mit anderen Phenolen, z. B. mit Hydrochinon[1]) oder mit Salicylsäure liefert.

Eigenschaften des 4-Amino-2′-oxy-diphenylamins.

Die Base stellt farblose Krystallblättchen dar, die sich an der Luft, besonders im feuchten Zustande, leicht violett färben. Im Schmelzröhrchen färben sich die Kryställchen bei 182° dunkel und schmelzen unter Zersetzung bei 195,5°. In kaltem Wasser ist die Base sehr schwer, in heissem leicht löslich; ebenfalls leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz einer Spur Soda eine intensiv blaue Färbung — eine Reaktion, welche auch dem isomeren 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin eigen ist. Offenbar findet in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft schnelle Oxydation

[1]) E. Erdmann, Zeitschr. angew. Chemie **1895**, 426.

zu Indamin statt. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die wässrige Lösung rot-violett, bei Gegenwart von Säure blau.

In warmer verdünnter Salzsäure löst sich die Base, beim Neutralisieren mit Natronlauge fällt sie aus, löst sich aber wieder in überschüssiger Natronlauge.

Das Sulfat ist schwerlöslich.

Salze.

a) Schwefelaures Salz.

5 g Base wurden in 20 Cc verdünnter Schwefelsäure von 20% heiss gelöst. Beim Erkalten fällt das schwefelsaure Salz in Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop als farblose Nadeln erscheinen. Sie lassen sich aus Wasser, am besten unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisieren.

Auch in Alkohol ist das Sulfat schwer löslich, in Äther fast unlöslich.

Analyse.

0,6109 g Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,4830 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}ON_2 . H_2SO_4$
%	%
H_2SO_4 33,2	32,9.

b) Salzsaures Salz.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde die Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und unter Luftabschluss bis zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in hübschen, dicken Nadeln aus, welche gegen Luft empfindlich sind. Aus heissem Wasser umkrystallisiert enthält es ein halbes Molekül Krystallwasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 180—180,5° unter Zersetzung.

Analyse.

0,3027 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0107 g.

I. 0,3252 g Substanz gaben
0,6064 g CO_2 und 0,1416 g H_2O.

II. 0,2635 g Substanz gaben
0,4922 g CO_2 und 0,1125 g H_2O.

	Gefunden: %		Berechnet für $C_{12}H_{12}ON_2 . 2HCl + {}^1/_2{}_2O$ [M = 280]
	I.	II.	%
H_2O	3,5	—	3,3
C	50,9	50,9	51,0
H	4,9	4,8	5,0.

4-Aethylamino-2′-aethoxy-diphenylamin.

2 gr 4-Amino-2′-oxy-diphenylamin wurden mit 3 g Jodaethyl, 10 ccm Aethylalkohol, 1 g Ätzkali auf 100—105° $3^1{}_2$ Stunden lang im Rohre erhitzt. Beim Öffnen war kein Druck vorhanden, das Rohr enthielt eine dunkelbraune Lösung neben geringen Mengen von Krystallen. Die Lösung scheidet — im Vakuum zur Krystallisation eingedampft — beim Erkalten einen dunkel-grünlich schimmernden krystallinischen Niederschlag aus, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen, dünnen Nädelchen besteht. Die Substanz ist jodfrei und verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen und ohne Asche zu hinterlassen. Sie wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Analyse.

I. 0,1850 g Substanz gaben
0,5071 g CO_2 und 0,1287 g H_2O.

II. 0,1793 g Substanz gaben
0,4918 g CO_2 und 0,1232 g H_2O.

	Gefunden: %		Berechnet für $C_{16}H_{20}ON_2$ [M = 254] %
C	74,7	74,8	74,9
H	7,8	7,7	7,9.

Nach der Analyse sind 2 Aethylgruppen in das Molekül eingetreten, entsprechend der Strukturformel

Acetylverbindung.

Die Acetylierung der Base gelingt am besten durch Auflösen in verdünnter Essigsäure und einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid, welches etwas im Überschuss zugesetzt wird, am Rück-

flusskühler. Beim Erkalten scheidet sich ein schwach rosa gefärbter Niederschlag von mikroskopisch kleinen Nädelchen ab. Sie zersetzen sich beim Glühen, ohne zu schmelzen.

Analyse.

0,1870 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,4607 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

Gefunden: %	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ [M = 282] %
C 67,2	67,6
H 5,4	5,7

Es sind also 2 Acetylreste in das Molekül der Base eingetreten, entsprechend der Formel:

Benzoylverbindung des 4-Amino-2'-oxydiphenylamins.

Diese Benzoylierung wurde nach der Schotten-Baumann-schen Methode [1]) ausgeführt.

2 g Base wurden in 3 ccm Natronlauge von 35 % gelöst und unter Eiskühlung und Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung nimmt bald eine blaue Färbung an und nach längerem Stehen unter guter Kühlung scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop betrachtet aus farblosen Nadeln besteht. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert und erst auf Ton, dann im Exsikkator getrocknet. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung schon bei Wasserbadtemperatur und hinterlässt auf dem Platinblech geglüht keine Asche. Schmelzpunkt 84°.

Analyse.

I. 0,1990 g Substanz gaben
0,5595 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

II. 0,1871 g Substanz gaben
0,5242 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,4003 g Substanz gaben
22,65 ccm N bei 15° und 766 mm Druck.

[1]) Ber. **19**, 3218 (1886).

Gefunden:		Berechnet für: $C_{26}H_{20}O_3N_2$ [M = 405]
	%	%
C	76,7 76,4	76,4
H	4,7 4,6	4,9
N	6,7 —	6,9

Die Werte der Analyse stimmen auf zwei Benzoylgruppen, so dass der Verbindung die Formel

zukommt.

Anderweitige Versuche zur Herstellung von 4-Amino-2′-oxy-diphenylamin.

Wie bereits erwähnt wurde, lässt die Ausbeute nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung des 4-Amino-2′-oxy-diphenylamins viel zu wünschen übrig. Ich habe daher auf mannigfache Art versucht, die Herstellungsweise zu verbessern, aber ohne Erfolg. Geht man mit der Temperatur höher und erhitzt die Schmelze 10 Stunden lang auf 250°, so entsteht ein ganz anderer Körper, welcher, durch Ausschütteln mit Äther isoliert, in weissen Blättchen krystallisiert, die sich im hohen Vakuum, ohne zu schmelzen, sublimieren lassen. Ich habe diese Substanz, welche sich mit Sodalösung nicht mehr blau färbt, nicht näher untersucht.

Verwendet man anstelle von o-Aminophenol das Chlorhydrat dieser Base und erhitzt dieses mit p-Phenylendiamin und Chlorzink auf 200°, so spaltet sich ebenfalls Ammoniak in Form von Chlorammonium ab. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt ist aber in diesem Falle ein grünlich fluorescierender Farbstoff, dessen Zusammensetzung — wie die nachfolgenden Analysen zeigen — durch die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ wiedergegeben werden kann:

I. 0,1807 g des bei 106° getrockneten Farbstoffes gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

II. 0,1882 g derselben Substanz gaben 0,4996 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{12}H_{10}ON_2$ [M = 197]
	%	%
C	72,4 72,4	72,7
H	5,2 5,2	5,1.

Das Erhitzen von p-Phenylendiamin mit salzsaurem o-Aminophenol bei Gegenwart von Wasser unter Druck, ein Verfahren, wie es für ähnliche Kondensationen mit Erfolg angewendet worden ist [1]), führt hier auch nicht zum Ziel. Wohl findet Salmiakabspaltung statt, wenn die wässrige Lösung äquivalenter Mengen von p-Phenylendiamin und o-Aminophenolchlorhydrat im zugeschmolzenen Glasrohr oder im Autoklaven auf 200° erhitzt wird. Aber die Reaktionsmasse war stets so verharzt, dass es mir nicht gelang, reine Körper daraus zu isolieren.

Ich habe ferner versucht, durch Einwirkung von o-Aminophenol auf p-Nitrochlorbenzol zum 4-Nitro-2′-oxy-diphenylamin zu gelangen, um dieses dann zu der gewünschten Base zu reduzieren. Das Chloratom im p-Nitrochlorbenzol ist indessen lange nicht so beweglich wie im Dinitrochlorbenzol. Die Einwirkung von o-Aminophenol findet im zugeschmolzenen Rohr zwar unter Salzsäureabspaltung statt, aber erst bei so hoher Temperatur, dass hierbei ebenfalls zu starke Verharzung eintritt.

Endlich bot sich noch die Möglichkeit, das 4-Amino-2′-oxy-diphenylamin in analoger Weise zu gewinnen, wie das isomere 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin nach einem Patent der Höchster Farbwerke [2]) erhalten werden kann, durch Umsetzung nämlich von 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfosäure mit o-Aminophenol, Reduktion und Abspaltung der Sulfogruppe. Die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche will ich nicht ausführlich beschreiben, denn sie haben ebenfalls wegen der leichten Zersetzbarkeit und Oxydierbarkeit der betreffenden Diphenylaminderivate nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Erwähnen will ich indessen, dass Ullmann und Jüngel in einer nach Abschluss dieser Arbeit erfolgten Veröffentlichung [3]) auf dem letztgenannten Wege zwar nicht die von mir erstrebte Base selbst, wohl aber ihren Monomethyläther, nämlich das 4-Amino-2′-methoxy-diphenylamin hergestellt haben.

---

[1]) R. Vidal, Mon. scient. (4) **16**, II, 870 (1902); Chem. Centralbl. 1903, I, 85 (Refer.).

[2]) D. R. P. No. 112180; Chem. Centr. 1900 II, 701 (Refer.).

[3]) Ber. **42**, 1083 (1909).

2) 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2$.

Die Base $NH_2<\!\!\square\!\!>NH<\!\!\square\!\!>OH$ ist bereits bekannt, aber nach Darstellung, Eigenschaften und Derivaten nur unvollständig beschrieben.

In den Patenten, welche das 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin erwähnen, wird die Darstellung meist nur angedeutet. Allein in einem erst kürzlich erteilten Patente der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation [1]) wird ein genaueres Rezept angegeben, um zu dem Indophenol aus p-Phenylendiamin und Phenol und durch Reduktion dieses Indophenols zu der gewünschten Leukoverbindung zu gelangen.

In der Tat ist dieser Weg nach meinen verschiedenartigen Versuchen der beste und am schnellsten zum Ziele führende. Nur finde ich es vorteilhafter, das Indophenol nicht mit Schwefelnatrium, wie jenes Patent vorschreibt, sondern mit Zinkstaub in neutraler Lösung zu reduzieren.

Ich verfahre wie folgt:

580 Cc einer elektrolytisch dargestellten Natriumhypochloritlösung (ihrem Gehalte nach entsprechend 1 % Sauerstoff) werden in einem Porzellantopf mit einer Lösung von 3 g Kupfervitriol in 12 Cc Wasser versetzt. Während die 25° warme Mischung mittelst mechanischen Rührwerks stark durcheinander gerührt wird, werden 19,8 g p-Phenylendiamin, gelöst in 900 Cc Wasser, und 18 g Phenol, gelöst in 30 Cc Wasser und ein wenig Natronlauge, eingetragen. Das durch Oxydation gebildete, als blauer Niederschlag sich abscheidende Indophenol wird nach 1½ stündigem Rühren abfiltriert und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute an trockenem Farbstoff betrug 30 g.

Zur Reduktion werden 6,9 Gew. Tle. Indophenol in 400 Tln. Wasser suspendiert. Nach Zusatz von 1,5 Gew. Tln. Salmiak wird aufgekocht und unter beständigem Kochen Zinkstaub (8,1 Gew. Tle.) eingetragen. Der Farbstoff geht in Lösung und diese entfärbt sich. Man filtriert kochend heiss in ein Gefäss, aus welchem die Luft durch Kohlensäure verdrängt wird, um die sonst sehr schnell wiedereintretende Farbstoffbildung zu verhindern. Beim Erkalten krystallisiert das 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin aus.

---

[1]) D. R. P. No. 204596, Chem. Centr. 1909, I, 115.

Abgesaugt und getrocknet schmilzt es bei 158,5°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 165° [1]) und bleibt dann konstant.

Analyse.

0,1871 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben 0,4927 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{12}H_{12}ON_2$ [M = 199]
	%	%
C	71,8	71,9
H	6,2	6,0.

Eigenschaften.

Das 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin stellt ein graues, krystallinisches Pulver dar, welches gegen Luftoxydation sehr empfindlich ist. Es ist in kaltem Wasser, ebenso in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff schwerlöslich, unlöslich in Äther, leichtlöslich in Alkohol und Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignet sich Wasser oder Toluol. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Soda intensiv blau.

Salze.

a) Salzsaures Salz.

Das Chlorhydrat des 4-Amino-4′-oxy-diphenylamins ist bereits bekannt [2]). Ich fand, dass es in Äther fast unlöslich, in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerlöslich ist. Es schmilzt bei 189—190° unter Zersetzung.

b) Schwefelsaures Salz.

In analoger Weise wie das Sulfat des 4-Amino-2′-oxy-diphenylamins (S. 14) dargestellt, bildet das Sulfat der isomeren Base in heissem Wasser leichtlösliche, in Alkohol ziemlich schwerlösliche, in Äther vollständig unlösliche Prismen.

Zur Analyse wurde das Salz mit kaltem Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet.

---

[1]) Ullmann (Ber. **42**, 1080 (1909) hat die nämliche Base in einer Veröffentlichung, die erst nach Beendigung meiner Arbeit erschien, auf eine umständlichere Weise aus 4-Amino-4′-oxy-diphenylamin-2′-sulfosäure erhalten. Er gibt den Schmelzpunkt 166° an.

[2]) Beilstein, Erg. Bd. IV, 380—381.

Analyse.

0,7302 g Substanz gaben 0,5661 g Ba SO_4.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{12}ON_2.H_2SO_2$ [M = 296]
%	%
H_2SO_4 32,6	32,9.

c) Pikrinsaures Salz.

Dieses in hübschen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Salz habe ich folgendermassen dargestellt:

Eine konzentrierte salzsaure Lösung der Base wurde mit einer konzentrierten, kalten, wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Pikrat in dunkelgrün schimmernden Nadeln aus. Es lässt sich aus Wasser, in welchem es schwerlöslich ist, umkrystallisieren. Schmelzpunkt: 198° unter Zersetzung. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt und verpufft dieses Salz.

Analyse.

0,1908 g bei 106° getrocknete Substanz gaben 0,3510 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{12}ON_2 . C_6H_3O_7N_3$ [M = 426]
%	%
C 50,2	50,3
H 3,7	3,5.

Das Pikrat enthält demnach gleiche Moleküle Base und Pikrinsäure.

Acetylverbindung des 4-Amino-4'-oxy-diphenylamins.

Diese, in schwach rot-violett gefärbten Krystallen sich ausscheidende Verbindung erhielt ich nach dreistündigem Kochen der in verdünnter Essigsäure gelösten und mit Essigsäureanhydrid versetzten Base am Rückflusskühler. Beim Erkalten scheidet sich ein flimmernder Niederschlag aus, der sich beim längeren Stehen vermehrt. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt er gutausgebildete kleine Nadeln. Aus heissem Wasser umkrystallisiert und auf dem Tonteller getrocknet, schmilzt diese Acetylverbindung bei 142—142,5°.

Sie enthält zwei Acetylgruppen, entsprechend der Formel:

$$(C_2H_3O)HN\langle\rangle NH\langle\rangle O . C_2H_3O.$$

Analyse.

0,2013 g bei 106° getrocknete Substanz gaben
0,4964 g CO_2 und 0,1266 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{16}H_{16}O_3N_2$ [M = 282]
%	%
C 67,3	67,6
H 5,9	5,7

Benzoylverbindung des 4-Amino-4′-oxy-diphenylamins.

Das Benzoylderivat habe ich wie beim 4-Amino-2′-oxy-diphenylamin nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt.

Die anfangs violettrot gefärbte alkalische Lösung nimmt beim Schütteln mit Benzoylchlorid eine grünliche Farbe an; alsbald erfolgt eine graugrüne krystallinische Fällung, welche sich bei längerem Schütteln vermehrt. Zur Reinigung dieser Verbindung habe ich sie mit Äther, Sodalösung und mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen und aus Wasser oder Toluol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in derben, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 116° und enthält zwei Benzoylgruppen, entsprechend der Formel:

$$(C_6H_5 . CO)\ HN < \quad > NH < \quad > O\ (OC . C_6H_5).$$

Analyse.

0,1937 g bei 105° getrocknete Substanz gaben
0,5400 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{26}H_{20}O_3N_2$ [M = 405]
%	%
C 76,0	76,4
H 5,0	4,9

Methylierung des 4-Amino-4′-oxy-diphenylamins.

Die Base lässt sich mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung bei 30° methylieren, obwohl dabei teilweise Verharzung eintritt. Der hellrosa gefärbte, krystallinische Niederschlag wurde von etwas ausgeschiedenem Harz mechanisch getrennt, abgesaugt und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei 90° und ist nach der Analyse ein Monomethylderivat.

Analyse.

0,2207 g Substanz gaben
0,5870 g CO_2 und 0,1287 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{14}ON_2$ [M = 213]
%	%
C 72,5	72,8
H 6,3	6,6.

Thionylamin des 4-Amino-4′-oxy-diphenylamins.

Man löst die Base in wasserfreiem Chloroform, versetzt mit einem kleinen Überschuss von Thionylchlorid und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade [1]). Hierbei konnte ich das Fortschreiten der Reaktion daran erkennen, dass die zuerst rosagefärbte Lösung langsam in grün, schliesslich in dunkelblau überging. Nach dem Erkalten und guter Kühlung entsteht ein schwach blaugefärbter krystallinischer Niederschlag, während dabei die Chloroformlösung fast farblos wird. Der Niederschlag wird durch ein vollständig trocknes Filter abgesaugt und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigte feine, hellblau gefärbte Nadeln.

Das Thionylamin

$$SO{=}N{<}\overline{\quad}{>}NH{<}\overline{\quad}{>}OH$$

ist äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit; es zerfliesst an der Luft allmählich unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure. Seine alkoholische Lösung gibt mit Benzaldehyd einen schönen krystallinischen Niederschlag, der aber nicht näher untersucht worden ist.

Analyse.

0,1831 g Substanz gaben
0,3909 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{10}O_2N_2S$ [M = 244]
%	%
C 58,2	58,5
H 4,2	4,1.

[1]) Vgl. Michaelis, Ann. 274, 176 (1893).

3) 2,4-Diamino-2′-oxy-diphenylamin.

Denkt man sich in der unter 1) beschriebenen Base, nämlich dem 4-Amino-2′-oxy-diphenylamin das an Stelle 2 stehende Wasserstoffatom durch NH_2 substituiert, so gelangt man zu dem 2,4-Diamino-2′-oxy-diphenylamin

Ich habe zwar diese Base selbst nicht in festem Zustande darstellen können, wohl aber ein durch Wasseraustritt daraus sehr leicht entstehendes Anhydrid $C_{12}H_{11}N_3$.

Hierzu ging ich von dem zuerst durch M. Schöpff [1]) hergestellten 2,4-Dinitro-2′-oxy-diphenylamin aus. Man kann diese Verbindung, entsprechend der Darstellung von Schöpff durch einfaches Zusammenschmelzen von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol und o-Aminophenol bei 135—140° im Ölbade gewinnen. Glatter und in fast quantitativer Ausbeute wird sie aber, wie ich fand, in folgender Weise erhalten:

60 g Dinitrochlorbenzol und 33 g o-Aminophenol werden in 270 Cc Alkohol gelöst und unter Zusatz von 30 Cc starker Ammoniaklösung 3½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die sich abspaltende Salzsäure wird von dem Ammoniak aufgenommen, und nach beendigtem Kochen scheidet sich das 2,4-Dinitro-2′-oxy-diphenylamin beim Erkalten in schönen Krystallblättchen von rotbrauner Farbe aus. Abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet, schmelzen diese Krystalle bei 184—185°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188,5—189° und stellen — wie durch eine Analyse bestätigt wurde — reines Dinitrooxydiphenylamin dar. Die Ausbeute betrug 80 g.

0,1872 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben
0,3575 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_9O_5N_3$ [M = 273]
	%	%
C	52,1	52,3
H	3,5	3,3.

[1]) Ber. **22**, 900 (1889), vgl. auch Nietzki und Schündelen Ber. **24** 3588 (1891).

Reduktion.

Nietzki und Simon [1]) haben bereits versucht, diese Dinitroverbindung mittels Zinnchlorür zu reduzieren; sie konnten indessen das Reduktionsprodukt, da es sich an der Luft äusserst schnell oxydiert, nicht in festem Zustande isolieren. Seine Lösung lieferte ihnen beim Kochen mit Weldonbraunstein Aminophenazin.

Ich versuchte die Reduktion des 2,4-Dinitro-2′-oxydiphenylamins zunächst mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung nach der Methode von Claisen und Thompson [2]).

a) 10 g der Nitroverbindung wurden in Wasser suspendiert, mit etwas Barytwasser versetzt und mit der berechneten Menge Eisenvitriollösung auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis die zuerst entstandene grüne Farbe ins Braune überging. Dann wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion Ätzbaryt zugegeben, um alles Eisen zu fällen, nochmals aufgekocht und filtriert. In dieses dunkelgelbe Filtrat wurde in der Siedehitze Kohlensäure eingeleitet und alles Baryum gefällt, sodann das Filtrat im Vakuum bei 11 mm Druck zur Trockene eingedampft. Der dunkelgefärbte, aber krystallinische Rückstand schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Ausstossung gelbroter Dämpfe. Bei langsamem Erhitzen in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale wurde das Sublimat in Form schöner, dunkelrot gefärbter Krystallnadeln erhalten. Sie schmelzen bei 277—278° und sind identisch mit dem von O. Fischer und E. Hepp [3]) zuerst erhaltenen Aminophenazin. Fischer gibt für diese Verbindung den Schmelzpunkt 274°, Nietzki [4]) 265° an.

Analyse.

0,1832 g trockener Substanz gaben
0,4940 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

0,1892 g Substanz gaben
36,55 ccm N, bei 21,5° und 756,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_9N_3$ [M = 194]
%	%
C 73,5	73,8
H 4,7	4,6
N 21,7	21,6.

[1]) Ber. **28**, 2975 (1895).
[2]) Ber. **12**, 1946 (1879).
[3]) Ber. **22**, 357 (1889); O. Fischer, Ber. **29**, 1874 (1896).
[4]) Ber. **28**, 2976 (1895).

Die ursprüngliche Substanz, welche dieses Aminophenazin als Sublimat geliefert hat, ist nicht analysiert worden, weil sie hierfür nicht rein genug, sondern durch Oxydation stark verändert erschien.

Besser als in alkalischer Lösung gelingt die Reduktion und die Isolierung der hierbei entstehenden Base in saurer Lösung, wenn nämlich Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel verwendet wird.

b) 30 g Dinitro-oxy-diphenylamin wurden mit 240 ccm konzentrierter Salzsäure und 80 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach 51 g Zinn zugegeben. Nach beendigter Reduktion wurde die grünlich gefärbte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 6 l Wasser heiss gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt.

Das farblose Filtrat habe ich im Vakuum zur Trockene eingedampft. Bei zunehmender Konzentration färbt sich die Lösung rotviolett. Indessen scheiden sich aus der gefärbten Lösung beim weiteren Einengen fast farblose Krystalle des Chlorhydrates einer organischen Base aus. Die Krystalle, welche sich unter dem Mikroskop als deutliche Nadeln erwiesen, wurden rasch abgesaugt, mit sehr wenig kaltem Wasser nachgewaschen und im evakuierten Exsikkator getrocknet.

Die Substanz ist gegen Oxydation äusserst empfindlich, in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol. Die Lösungen färben sich schnell violett. In Äther ist das Chlorhydrat etwas schwerer, in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff vollständig unlöslich. Mit Natriumnitrit gibt es sofort einen blutroten Niederschlag, der aus kleinen roten Nädelchen besteht. Auf dem Platinblech geglüht, verbrennt die Substanz schwer, indem sie vorher — bei etwa 200° — unter Entwicklung roter Dämpfe schmilzt. Die zur Analyse im evakuierten Exsikkator getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_3 . HCl$.

Analyse.

I. 0,1813 g Substanz gaben
0,4080 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.

II. 0,1706 g Substanz gaben
0,3842 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl$ [M = 232] %
I.	II.	
C 61,4	61,4	61,6
H 5,3	5,3	5,2.

Die direkte Ausbeute an dieser Substanz betrug 15 g. Erhebliche Mengen davon waren aber noch in dem Zinnniederschlag enthalten und liessen sich hieraus in Form der freien Base gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde das Schwefelzinn bis zur alkalischen Reaktion mit fester Soda in einer Reibschale verrieben und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die blutrot gefärbte ätherische Lösung wurde dann im Exsikkator mit der Wasserstrahlpumpe zur Trockene abgesaugt. So wurden noch 11 g eines hellvioletten, krystallinischen Pulvers gewonnen, welches in Wasser und Alkohol leichtlöslich ist und aschefrei verbrennt.

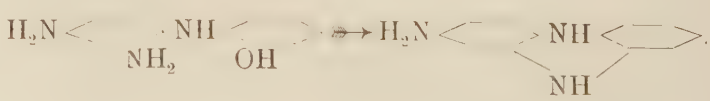
Analyse der aus dem Zinnniederschlag gewonnenen Substanz.

I. 0,1823 g Substanz gaben
0,4848 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

II. 0,1833 g Substanz gaben
0,4880 g CO_2 und 0,0957 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{12}H_{11}N_3$ [M = 196] %
I.	II.	
C 72,5	72,6	73,0
H 5,8	5,8	5,6.

Es geht aus den Analysen bereits hervor, was durch die weitere Untersuchung der erhaltenen Base bestätigt wurde: Bei der Reduktion von 2,4-Dinitro-2′-oxy-diphenylamin mit Zinn und Salzsäure und der Isolierung des Reduktionsproduktes durch Eindampfen spaltet das primär entstehende 2,4-Diamino-2′-oxy-diphenylamin 1 Mol. Wasser ab unter Bildung des bisher nicht bekannten p-Aminodihydrophenazins



Benzoyl-p-Amino-dihydrophenazin.

Zur weiteren Charakterisierung des p-Amino-dihydrophenazins habe ich einige Gramm dieser Verbindung in sehr verdünnter Essigsäure gelöst, unter Eiskühlung langsam Benzoylchlorid zugegeben und geschüttelt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung braun, und die anfangs in Öltropfen sich ausscheidende Benzoylverbindung erstarrt zu feinen Nadeln, welche, abfiltriert und abwechselnd mit Äther und Wasser ausgewaschen, bei 110—111° schmelzen.

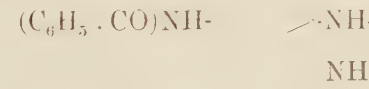
Zur Analyse wurde die Substanz im evakuierten Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eine Probe mit Natriumnitritlösung und verdünnter Salzsäure gab nach kurzem Stehen und unter Kühlung eine rote, krystallinische Fällung, während die Lösung dabei sich schwach dunkel färbte.

Analyse.

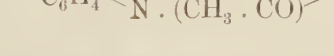
0,1792 g Substanz gaben
0,4934 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{19}H_{15}N_3O$ [M = 299]
	%	%
C	75,1	75,8
H	5,4	5,0.

Nach der Analyse ist bei dieser Benzoylierung nur einmal Benzoyl eingetreten, offenbar in die Amino-Gruppe:



Da das Dihydrophenazin, welches bereits bekannt ist [1]), durch Acetylieren ein Diacetylderivat [2]) liefert:



so war anzunehmen, dass das Benzoyl-p-Aminodihydrophenazin noch zwei Acetylgruppen, das freie p-Aminodihydrophenazin aber bei vollständiger Acetylierung drei Acetylgruppen aufnehmen würde. Dies ist in der Tat der Fall.

---

[1]) Claus, Ann. **168**, 8; **292**, 259; Wohl und Aue, Ber. **34**, 2447 (1901).
[2]) Hinsberg und Garfunkel, Ann. **292**, 259.

Acetylierung von Benzoyl-Aminodihydrophenazin.

Das bereits benzoylierte p-Amino-dihydrophenazin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; dabei ging die anfangs bräunlich gefärbte Lösung in eine hellgelbe über.

Die Lösung wurde sodann mit Tierkohle nochmals aufgekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten schied sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Schmelzpunkt 179,5—180°. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigte er schwach gelbgefärbte, krystallinische Schuppen.

Eine Probe dieser Verbindung gab, in Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit keine Reaktion mehr. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

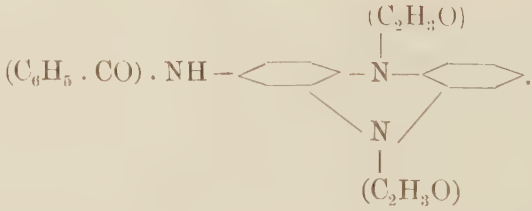
Analyse.

I. 0,2017 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,5271 g CO_2 und 0,0921 g H_2O.

II. 0,1791 g Substanz gaben 0,4685 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{23}H_{19}O_3N_3$ [M = 382] %
I.	II.	
C 71,3	71,3	71,6
H 5,1	5,2	5,0.

Nach diesen Analysen sind zwei Acetylgruppen eingetreten, entsprechend der Strukturformel:



Triacetyl-p-Amino-dihydrophenazin.

5 g p-Amino-dihydrophenazin wurden mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Beim Erkalten und auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich ein grün-

gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Er krystallisiert aus heissem Wasser in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 139,5 – 140°. Mit salpetrigsaurem Natrium reagiert die in Salzsäure gelöste Verbindung nicht. Es tritt weder eine Färbung noch eine Ausscheidung ein.

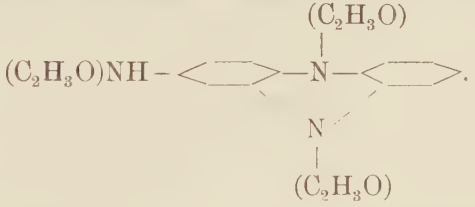
Analyse.

I. 0,1990 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben
0,4854 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.

II. 0,1820 g Substanz gaben
0,4443 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

	Gefunden: %		Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N_3$ [M = 321] %
	I.	II.	
C	66,5	66,6	66,8
H	5,4	5,4	5,3.

Diese Acetylverbindung, welche durch Einwirkung von stark überschüssigem, siedendem Essigsäureanhydrid auf Aminodihydrophenazin in reinem Zustande erhalten wird, entspricht der Formel:



Oxydation von p-Amino-dihydrophenazin.

Eine glatte Oxydation des p-Amino-dihydrophenazins zu p-Amino-phenazin lässt sich am besten mit Braunstein in ammoniakalischer Lösung ausführen. Wenn man 5 g Dihydrophenazin mit überschüssigem Mangansuperoxyd und Ammoniak zwei Stunden kocht, tritt anfangs violette, später dunkelgrüne Färbung auf; nach dem Abfiltrieren und Eindampfen des Filtrats hinterbleiben dunkelgrün schimmernde Krystalle. Diese Krystalle lassen sich ohne Zersetzung sublimieren und geben die dunkelroten Nadeln des Phenazins vom Schmelzpunkt 276—276,5°.

In verdünnter Salzsäure sind sie mit rotvioletter Farbe löslich; mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die für Phenazin

charakteristische grüne Farbreaktion, welche beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht.

Analyse.

0,2011 g Substanz gaben
0,5456 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

0,1909 g Substanz gaben
35,65 ccm N bei 20^0 und 756 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{12}H_9N$ [M = 166]
	%	%
C	74,0	73,8
H	4,5	4,6
N	21,1	21,6.

II. Carboxylderivate des p-Aminodiphenylamins.

1) 4-Amino-diphenylamin-4'-carbonsäure $C_{13}H_{12}O_2N_2$

$$H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH.$$

Diese in der Literatur noch nicht beschriebene Carbonsäure habe ich aus dem entsprechenden Indamin durch Reduktion erhalten. Das Indamin entsteht leicht durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und p-Aminobenzoësäure.

Es wurden beispielsweise

250 ccm Natriumhypochloritlösung bei Gegenwart von 1 g Kupfersulfat in 5 ccm Wasser mit einer Lösung von 13,20 g p-Phenylendiamin in 500 ccm Wasser und einer Lösung von 18 g p-Aminobenzoësäure in 800 ccm Wasser versetzt und zwei Stunden lang mit mechanischem Rührwerke stark durcheinander gerührt.

Bei dieser Oxydation spaltet sich Ammoniak ab, welches in der Lösung in reichlicher Menge nachgewiesen werden konnte. Dabei färbt sich die anfangs bräunliche Lösung unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages intensiv rot. Nach zweistündigem Rühren war die Farbstoffbildung beendigt. Der Farbstoff, welcher sich in kaltem Wasser schwer, in heissem mit blutroter Farbe, leicht in Soda löst, muss seiner Bildung nach die Konstitution

$$NH{=}C_6H_4{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$$

besitzen.

Es gelang mir nicht, den Farbstoff mit Schwefelnatrium in alkalischer Lösung zu reduzieren. Vielmehr wurde die Substanz durch Fällung mit essigsaurem Natrium aus der angesäuerten Lösung unverändert wiedergewonnen, wie folgende Analyse zeigt:

0,1821 der ausgefällten, bei 106° getrockneten Substanz gaben 0,4587 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{10}O_2N_2$ [M = 224]
%	%
C 68,7	69,0
H 4,6	4,4.

Leicht hingegen gelingt die Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure.

Reduktion.

Etwa 40 g des Farbstoffes wurden in 120 Cc konzentrierter Salzsäure und 70 Cc Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und allmählich mit 22 g Stanniol versetzt. Die rote Farbe geht in eine hellgelbe über. Nach vollständiger Reduktion wurde die zinnhaltige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 2 Ltr. Wasser heiss gelöst. Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff war das Filtrat rein gelb gefärbt. Es wurde wiederum stark eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz als gelblich-graues Krystallpulver aus.

a) Salzsaures Salz.

Das bei Betrachtung unter dem Mikroskop schöne Nadeln zeigende Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht mit schwach rötlicher Farbe auf, ebenso in Alkohol. Durch überschüssige Salzsäure wird das salzsaure Salz als heller Niederschlag wieder gefällt. Auf dem Platinblech geglüht, schmilzt es und verbrennt ziemlich schwer ohne Asche. Schmelzpunkt: 177—178°.

Analyse.

0,1811 g der bei 106° im Kohlensäurestrom getrockneten Substanz gaben

0,3896 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}N_2O_2 . HCl$ [M = 262]
%	%
C 58,7	58,9
H 5,2	4,9.

Die wässrige Lösung gab mit salpetrigsaurem Natrium eine gelbe krystallinische Ausscheidung, welche sich mit β-Naphtoldisulfosäure R zu einem intensiv roten Farbstoff kombinieren lässt.

b) Freie Carbonsäure.

Die freie Säure, die ich durch Kochen ihres Chlorhydrates mit essigsaurem Natrium beim Abkühlen als hellviolette, pulverförmige Ausscheidung erhalten habe, ist an der Luft wenig beständig. Sie liess sich am besten im evakuierten Exsikkator aufbewahren, ist aber auch gegen Licht empfindlich, da sie sich dabei dunkelviolett färbt. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich,

ebenso in Aether, in Alkohol dagegen leicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter Aufblähen, ohne zu schmelzen. Die aus heissem Wasser umkrystallisierte und im evakuierten Exsikkator bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Carbonsäure wurde analysiert.

I. 0,1799 g Substanz gaben
0,4487 g CO_2 und 0,0902 g H_2O.

II. 0,1840 g Substanz gaben
0,4594 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{12}N_2O_2$ [M = 226] %
I	II	
C 68,0	68,1	68,4
H 5,6	5,5	5,3.

c) Natriumsalz.

3,5 g Carbonsäure wurden mit 1,3 g trockenem Natriumcarbonat in 90 ccm Wasser heiss gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die schwach violett gefärbte Lösung krystallinisch. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde abgesaugt und bei 105° im CO_2-Strom getrocknet. Es enthielt kein Krystallwasser. Unter dem Mikroskop zeigte es fast farblose Nadeln. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Das trockene Natriumsalz wurde im Platintiegel in Natriumsulfat übergeführt.

Analyse.

0,2230 g Substanz gaben
0,0629 g Na_2SO_4.

Gefunden: %	Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_2O_2Na$ [M = 248] %
Na 9,1	9,2.

d) Baryumsalz.

4 g Carbonsäure wurden mit überschüssigem, aufgeschlemmtem Baryumcarbonat längere Zeit gekocht. Dabei wurde die anfangs

rötlich gefärbte Lösung fast farblos. Nach dem Filtrieren konnte ich die Lösung in einem Glaskölbchen unter Benutzung eines Bunsen'schen Ventils ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen. Der krystallinische, schwach rötlich gefärbte Rückstand wurde auf Ton getrocknet.

Analyse.

0,2171 g Substanz gaben 0,0849 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{13}H_{11}N_2O_2)_2Ba$ [M = 587]
%	%
Ba 23,0	23,2.

Benzoylverbindung.

Da bei der Benzoylierung der Carbonsäure nach Schotten-Baumann leicht Verharzung eintritt, so habe ich die allzu lebhafte Reaktion dadurch gemässigt, dass ich die wässrige Lösung der Substanz entsprechend der Arbeitsweise von Bieringer und Busch[1]) mit aufgeschlämmtem Kalkhydrat versetzte und tropfenweise Benzoylchlorid zugab. Nach längerem Stehen vermehrt sich die krystallinische Ausscheidung. Durch Neutralisieren mit Salzsäure wird der Kalk in Lösung gebracht, der unlösliche Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, schliesslich mit Aether gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser zeigte die Benzoylverbindung den Schmelzpunkt 152°. Mit salpetriger Säure liefert die Substanz keine Diazoverbindung. Der Benzoylverbindung ist die Formel

$$(C_7H_5O)NH\langle\rangle NH\langle\rangle COOH$$

zuzuerteilen.

Analyse.

0,1930 g der im Kohlensäurestrom bei 106° getrockneten Substanz gaben

0,5090 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{16}O_3N_2$ [M = 330]
%	%
C 71.9	72,2
H 5,0	4,8.

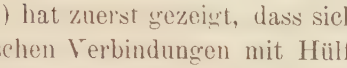
[1]) Ber. **36,** 139 (1903).

2) 4-Amino-diphenylamin-2′-carbonsäure

F. Ullmann[1]) hat zuerst gezeigt, dass sich aus gebromten oder gechlorten aromatischen Verbindungen mit Hülfe von feinverteiltem metallischem Kupfer, sogen. „Naturkupfer". Diphenyl-Derivate synthetisch aufbauen lassen.

Ich habe versucht, nach dieser Methode o-Chlorbenzoësäure mit p-Nitranilin zu condensieren, um so zu der 4-Nitro-diphenylamin-2′-carbonsäure und durch Reduction zu der entsprechenden Aminosäure zu gelangen. Es ist mir dies auch geglückt.

Darstellung von 4-Nitrodiphenylamin-2′-carbonsäure



15,6 g o-Chlorbenzoësäure, hergestellt aus Anthranilsäure, durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung mittelst Kupferchlorür nach Sandmeyer, wurden mit 13,8 g p-Nitranilin innig verrieben und in einem geräumigen Kolben mit 60 ccm Nitrobenzol versetzt. Der Kolben wurde mit Stopfen und Steigerohr versehen und im Ölbade auf ca. 150° erhitzt. Dann wurde 10 g Kupferbronze (Handelsmarke: „Naturkupfer C") zugefügt und nun weitere 3 Stunden auf der Temperatur von 155° erhalten. Das Nitrobenzol wurde sodann mit Wasserdampf abdestilliert und die im Kolben befindliche Lösung heiss abfiltriert.

Der Filterrückstand wurde mehrmals mit Sodalösung ausgekocht, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Hierbei entstand ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet, dann aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 152—153° besass.

Die Mutterlauge enthält ausser Kupferchlorid noch unverändertes p-Nitranilin und etwas o-Chlorbenzoësäure.

[1]) Ullmann und Bielecki, Ber. **34**, 2174 (1901); Ullmann, daselbst **36**, 2382 (1903).

Die 4-Nitro-diphenylamin-2′-carbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich. In Soda löst sich die Säure bei gelindem Erwärmen glatt auf.

Die Ausbeute betrug 16 g.

Zur Analyse wurde die Säure aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

Analyse.

I. 0,1822 g Substanz gaben
0,4075 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.

II. 0,1808 g Substanz gaben
0,3975 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,2425 g Substanz gaben
19,95 ccm N bei 16,5° und 757 mm Druck.

II. 0,1520 g Substanz gaben
13,95 ccm N bei 15,3° und 758,5 mm Druck.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{10}O_4N_2$ [M = 256] %
I	II	
C 61,1	60,6	60,4
H 3,8	3,7	3,9
N 10,7	10,5	10,9.

Da die Ausbeuten an dieser Verbindung nicht sehr befriedigend waren, wurden die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Temperatur mehrfach abgeändert. Es stellte sich aber heraus, dass bei höherem Erhitzen als 155°, nämlich bei 185—190°, — wahrscheinlich unter Kohlensäureabspaltung — starke Verharzung eintritt, während bei niedrigerer Temperatur (125°) die Reaktion ganz unvollständig bleibt.

Salze.

a) Natriumsalz.

Beim Kochen dieser Carbonsäure mit der aequivalenten Menge Sodalösung konnte ich das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz beim

Erkalten krystallinisch erhalten. Das in fast farblosen, langen Nadeln krystallisierende Salz enthält kein Krystallwasser. Es wurde zur Analyse aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und bei 106° getrocknet.

0,2207 g Substanz gaben 0,0549 g Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_9O_4N_2Na$ [M = 278]
%	%
Na 8,1	8,2.

b) Kaliumsalz.

Dieses Salz unterscheidet sich vom Natriumsalz durch eine viel leichtere Löslichkeit in Wasser. Die wässrige Lösung der Carbonsäure mit Kaliumcarbonat muss fast zur Trockne eingedampft werden, ehe sich beim Erkalten krystallinische Körner ausscheiden. Das Kaliumsalz wurde abgesaugt und bei 106° getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser. Das trockne Salz wurde zur Analyse im Platintiegel in Kaliumsulfat übergeführt.

0,2481 g Substanz gaben 0,0742 g K_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_9O_4N_2K$ [M = 294]
%	%
K 13,4	13,2.

c) Baryumsalz.

Das Baryumsalz habe ich durch Kochen der Carbonsäure mit überschüssigem Barytwasser bis zur vollständigen Lösung hergestellt. Nach Fällen des überschüssigen Baryums mittelst Kohlendioxyd wurde das Filtrat in einem mit Bunsen'schem Ventil verschlossenen Kolben fast zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich das rötlich-gelb gefärbte Salz körnig-krystallinisch aus. Es ist ebenfalls wasserfrei.

0,2201 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben 0,0815 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{13}H_9O_4N_2)_2Ba$ [M = 647]
%	%
Ba 21,2	21,1.

Reduktion der 4-Nitro-diphenylamin-2′-carbonsäure.

Zur Reduktion der Nitrosäure wurden 25 g in 175 ccm konzentrierter Salzsäure und 100 ccm Alkohol gelöst und mit 30 g Zinnfolie auf dem Wasserbade behandelt. Hierbei wurde die anfangs gelbe Farbe grün. Es wurde solange erwärmt, bis ein Tupfen der Lösung auf Filtrierpapier farblos war, sodann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 Ltr. Wasser heiss gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das farblose Filtrat wurde auf dem Wasserbade unter fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff eingeengt.

Chlorhydrat der 4-Amino-diphenylamin-2′-carbonsäure.

Das salzsaure Salz scheidet sich zuerst in farblosen Nadeln aus, die aber bei zunehmender Konzentration sich schwach bräunlich färben.

Das Salz lässt sich aus heisser, wässriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung leicht umkrystallisieren. Im evakuierten Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, enthält es noch 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse.

I. 0,1891 g Substanz gaben
0,3813 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

II. 0,1887 g Substanz gaben
0,3808 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_2N_2 . HCl + H_2O$ [M = 280] %
I	II	
C 55,0	55,0	55,2
H 5,2	5,2	5,3.

Krystallwasserbestimmung.

0,2901 g lufttrockene Substanz verloren bei 110°
0,0188 g H_2O.

Gefunden: %	Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl + H_2O$ [M = 280] %
H_2O 6,5	6,4.

Freie Carbonsäure.

Durch Zusatz von essigsaurem Natrium zu der heissen Lösung des Chlorhydrates erhält man beim Erkalten einen grauweissen, krystallinischen Niederschlag, welcher, abgesaugt und getrocknet, ein hellgraues Pulver darstellt. Diese 4-Amino-diphenylamin-2′-carbonsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert und zeigte unter dem Mikroskop betrachtet kleine farblose Nädelchen. Sie schmilzt scharf bei 239,5—240° und verbrennt aschefrei.

Analyse.

I. 0,1788 g der bei 107° getrockneten Substanz gaben
0,4455 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

II. 0,1835 g Substanz gaben
0,4578 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,2099 g Substanz gaben
23,10 ccm N bei 17° und 753 mm Druck.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_2N_2$ [M = 226] %
I	II	
C 67,9	68,0	68,4
H 5,7	5,5	5,3
N 12,6		12,3.

Natriumsalz.

Die Carbonsäure wurde mit der erforderlichen Menge trocknem Natriumcarbonat heiss gelöst und fast zur Trockne eingedampft. Das auch in kaltem Wasser ziemlich leichtlösliche Natriumsalz wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen.

Analyse.

0,2802 g bei 105° getrocknete Substanz gaben
0,0780 g Na_2SO_4.

Gefunden: %	Berechnet für: $C_{13}H_{11}O_2N_2Na$ [M = 248] %
Na 9,0	9,2.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise erhalten wie das Baryumsalz der Nitroverbindung. Es krystallisiert in derben, schwachgelblich gefärbten Blättchen, und ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals umkrystallisiert.

Baryumbestimmung.

0,2101 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben 0,0824 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{26}H_{22}O_4N_4Ba$ [M = 587]
%	%
Ba 23,1	23,2.

3) 2,4-Diamino-diphenylamin-2′-carbonsäureanhydrid.

Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich von der von Jourdan[1]) dargestellten 2,4-Dinitro-diphenylamin-2′-carbonsäure aus, indem ich 40,5 g 1,2,4-Dinitrochlorbenzol mit 28,0 g Anthranilsäure in 200 ccm Alkohol unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Ammoniaklösung zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kochte. In schönen, rubinroten Krystallen scheidet sich das Ammoniumsalz der Säure beim Erkalten aus. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute betrug 52 g.

Durch Digerieren mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhielt ich die freie Säure, welche, aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert, bei 265° schmilzt,

Jourdan[1]) gibt 262—264° an.

Die Reduktion habe ich mit Zinn und Salzsäure ausgeführt.

Auf 60 g 2,4-Dinitro-diphenylamin-2′-carbonsäure wurden 400 ccm konzentrierte Salzsäure, 200 ccm Alkohol und etwas über 100 g Zinnfolie gebraucht.

Das zur Trockne eingedampfte, eigelbe Zinndoppelsalz wurde in 3 l Wasser heiss gelöst und die Lösung nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff im Vakuum eingedampft.

Chlorhydrat.

Das salzsaure Salz stellt nach dem Trocknen feine, seidenglänzende, gelbliche Nadeln dar, welche, auf dem Platinblech geglüht, unter Zersetzung schmelzen und ohne Asche leicht verbrennen. Im Schmelzröhrchen tritt bei 212° Braunfärbung und bei 232° Schmelzung ein. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, hieraus umkrystallisierbar. In kaltem Alkali ist die Verbindung unlöslich, woraus folgt, dass hier keine Carbonsäure vorliegt. Selbst kochendes alkoholisches Kali löst nur eine beschränkte Menge, die sich beim Erkalten als Anhydrid wieder ausscheidet. Mit heisser konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Verbindung rotgelb unter Kohlensäureentwickelung.

[1]) Ber. **18**, 1444 (1885).

Analyse.

I. 0,1872 g der bei 107 ° getrockneten Substanz gaben 0,4083 g CO_2 und 0,0801 g H_2O.

II. 0,1995 g Substanz gaben 0,4347 g CO_2 und 0,0840 g HO_2.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{11}ON_3 . HCl$ [M = 260] %
I	II	
C 59,5	59,4	59,6
H 4,8	4,7	4,6.

Freies Anhydrid.

Das gelbe salzsaure Salz wurde mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium eine Zeitlang gekocht. Das Anhydrid scheidet sich dabei krystallinisch aus und konnte nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen als dunkelgraues Pulver rein erhalten werden. Aus Alkohol lässt es sich umkrystallisieren. Schmelzpunkt 193 — 194 °. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt es kleine, farblose, viereckige Täfelchen.

Analyse.

I. 0,1812 g der bei 106 ° getrockneten Substanz gaben 0,4626 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.

II. 0,1798 g Substanz gaben 0,4582 g CO_2 uud 0,0855 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

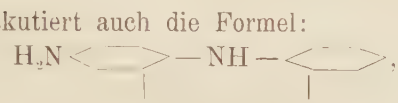
0,2071 g Substanz gaben 16,05 ccm N bei 16,6 ° und 762 mm Druck.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{11}ON_3$ [M = 223] %
I	II	
C 69,5,	69,5	69,3
H 5,2,	5,3	4,9
N 19,0,	—	18,7.

Dass bei dieser Reduktion 1 Molekül Wasser abgespalten wird, hat Jourdan bereits gefunden. Er hat angenommen, dass bei der Wasserabspaltung ein Diaminohydroakridinketon entstände nach der Formulierung:

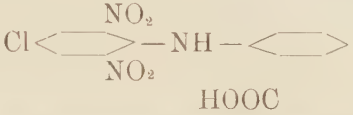
Formel I.

Jourdan diskutiert auch die Formel:



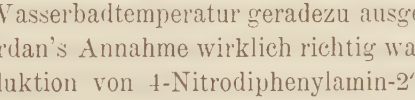
Formel II.

hält sie aber für unmöglich, und zwar aus dem Grunde, weil die von ihm dargestellte 2,6-Dinitro-4-Chlor-Diphenylamin-2′-carbonsäure

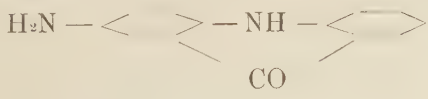


bei der Reduktion kein Anhydrid, sondern eine chlorierte Diaminodiphenylamincarbonsäure liefere.

Es erschien nun aber sehr auffällig, dass bei der Reduktion einer Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure eine Wasserabspaltung nach Formel I eintreten sollte, unter Kondensation zwischen Carboxyl und einem Kohlenstoffatom des zweiten Benzolringes, d. h. unter Bildung eines neuen Ringes, an dem der Stickstoff der Nitrogruppe gar nicht beteiligt ist. Eine derartige Reaktion, leicht denkbar unter dem Einfluss stark wasserentziehender Mittel, wie konzentrierter Schwefelsäure oder unter der Wirkung hoher Temperatur, schien in wässeriger Lösung und bei Wasserbadtemperatur geradezu ausgeschlossen. Auch war es, wenn Jourdan's Annahme wirklich richtig war, sehr auffallend, dass ich bei Reduktion von 4-Nitrodiphenylamin-2′-carbonsäure



die entsprechende Aminocarbonsäure erhalten hatte und nicht Aminohydroakridinketon (cf. S. 39):



Diesen Bedenken gegenüber erschien der indirekte Beweis Jourdan's durchaus nicht überzeugend. Denn es ist sehr wohl denkbar, dass das Chloratom, welches er in den einen Benzolkern einführte, hindernd auf die Anhydridbildung wirkt.

In der Tat hat das nähere Studium des Verhaltens der in Rede stehenden Verbindung $C_{13}H_{11}ON_3$ mit Sicherheit ergeben, dass ihr die Formel II zukommt und nicht die Konstitution eines Hydroakridinderivates.

Die Beweismittel hierfür sind folgende:

1. Das Chlorhydrat der Base hat, wie schon Jourdan fand und wie meine Analyse bestätigt hat (S. 43), die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}ON_3 . HCl$. Ein Salz $C_{13}H_{11}ON_3 . 2HCl$ ist nicht erhältlich, was unverständlich wäre, wenn die Base die Konstitution

$$C_{13}H_7ClN(NH_2)_2$$

besässe.

2. Durch Acetylierung lässt sich nur eine Monoacetylverbindung erhalten, auch wenn Essigsäureanhydrid in grossem Überschuss verwendet wird:

Die Imidgruppe des Diphenylamins wird hierbei nicht angegriffen, wie dies schon Nietzki und Ernst [1]) fanden, da sie beim Acetylieren von Diaminodiphenylamin stets nur ein Diacetylderivat erhielten.

3. Durch Benzoylierung, welche nach verschiedenen Methoden versucht wurde, entstand stets ein Monobenzoylderivat:

Aus diesem Verhalten folgt, dass die Base nur eine NH_2-gruppe enthält, die Kondensation also zwischen COOH und NH_2 eingetreten ist. Dass dies das in Stelle 2 und nicht etwa das in Stelle 4 stehende NH_2 ist, ergibt sich daraus, dass, wie oben bereits bemerkt, aus 4-Nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure bei Reduktion kein Anhydrid entsteht.

[1]) Ber. **28**, 2970 (1895).

Die experimentellen Belege für die Acetylierung und Benzoylierung des 2,4-Diamino-diphenylamin-2′-carbonsäureanhydrids werden nachfolgend gegeben.

Acetylierungsversuche

1. in verdünnter essigsaurer Lösung mit Essigsäureanhydrid.

6 g Anhydrid wurden in 50 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlen und Schütteln 20 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach längerem Stehen und Schütteln vermehrt sich die Ausscheidung kleiner, farbloser Krystallnadeln. Sie sind aus heissem Wasser krystallisierbar und besitzen den Schmelzpunkt 295—296°. Ihre salzsaure Lösung gibt mit salpetrigsaurem Natrium eine Nitrosoverbindung in Form eines orangegelben, krystallinischen Niederschlages.

Analyse.

I. 0,1852 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben
0,4541 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

II. 0,1905 g Substanz gaben
0,4674 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,2121 g Substanz gaben
29,60 ccm N bei 16,6° und 756 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für. $C_{15}H_{13}O_2N_3$ [M = 265]
%		%
C 66,9	66,9	67,4
H 5,3	5,2	4,9
N 16,0	—	15,8.

2. in Eisessiglösung mit starkem Überschuss von Essigsäureanhydrid.

6 g Anhydrid wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid (28 Cc) 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der gelblichbraunen Lösung schied sich nach dem Erkalten zunächst nichts aus. Die Lösung wurde sodann in 3 Teile geteilt.

a) wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt und geschüttelt. Hierbei entstand langsam eine fast farblose, krystallinische

Ausscheidung, die abgesaugt und getrocknet den Schmelzpunkt 296° zeigte. Im Übrigen besass die Acetylverbindung dieselben Eigenschaften wie die nach 1. erhaltene.

b) wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus vom Schmelzpunkt 295—295,5°.

c) wurde verschlossen 4 Tage aufgehoben. Die sich dabei in sehr geringen Mengen ausscheidenden Krystalle genügten für einige Schmelzpunktbestimmungen. Schmelzpunkt 296,5—297°.

Benzoylierungsversuche

1. in wässriger Lösung mit Benzoësäureanhydrid.

Ich versuchte zunächst die Benzoylierung in derselben Weise, wie Liebermann und Giesel[1]) das Ecgonin benzoyliert haben. Die Substanz wurde in heissem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit etwas überschüssigem Benzoësäureanhydrid 1 Stunde digeriert. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und von überschüssigem Benzoësäureanhydrid und von Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether befreit. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus heissem Wasser umkrystallisiert und so in rötlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 154—155° erhalten.

Die salzsaure Lösung gibt bei Zusatz von salpetrigsaurem Natrium eine rote, krystallinische Nitrosoverbindung.

2. in verdünnter salzsaurer Lösung mit Benzoësäureanhydrid.

In ähnlicher Weise habe ich nach Knick[2]) die Benzoylierung in sehr verdünnter salzsaurer Lösung vorgenommen. Nach mehrstündigem Kochen wurden aus der schwach bräunlich gefärbten Lösung durch Schütteln mit Aether die Verunreinigungen entfernt und der Ester mit wenig Natronlauge gefällt. Die Ausbeuten waren etwas besser als sub 1, die Eigenschaften des Reaktionsproduktes dieselben. Schmelzpunkt 155—156°.

3. in wässriger Lösung mit Barythydrat und Benzoylchlorid.

Auf diesem Wege habe ich die Benzoylverbindung am leichtesten erhalten. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 156° und gab mit sal-

[1]) Ber. **21,** 3196 (1888).
[2]) Ber. **35,** 2791 (1902).

petrigsaurem Natrium die obenerwähnte Nitrosoreaktion. Zur Analyse wurde die Verbindung mit Wasser und Aether gewaschen, aus heissem Wasser umkrystallisiert und bei 106° getrocknet.

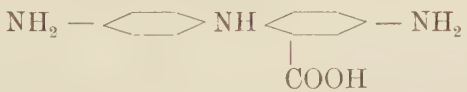
Analyse.

I. 0,2007 g Substanz gaben
0,5344 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.

II. 0,1992 g Substanz gaben
0,5312 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{20}H_{15}O_2N_3$ [M = 327] %
I	II	
C 72.6	72.7	72,9
H 4,9	4,8	4,6.

4) 4,4′-Diamino-diphenylamin-2′-carbonsäure.



Zur Darstellung dieser bisher noch nicht bekannten Carbonsäure wurde p-Phenylendiamin unter denselben Bedingungen, wie S. 32 beschrieben, mit m-Aminobenzoësäure bei Gegenwart von Natriumhypochlorit und Kupfersulfat oxydiert. Der hierbei nach zweistündigem Rühren sich ausscheidende Farbstoff bildet nach dem Absaugen und Trocknen ein dunkelbraunes Pulver, welches in Salzsäure und in Alkohol mit intensiv roter Farbe löslich ist. Ammoniakabspaltung konnte ich nicht nachweisen.

Analyse.

0,1809 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben
0,4273 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{11}O_2N_3$ [M = 239]
%	%
C 64,4	64,7
H 4,7	6,6.

Mit Schwefelnatrium gelang die Reduktion des Farbstoffes nicht, wohl aber mit Zinn und Salzsäure.

Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure.

10 g Farbstoff wurden in 35 ccm konzentrierter Salzsäure und 22 ccm Alkohol heiss gelöst und in der Wärme mit 8 g Stanniol reduziert. Die blutrote Farbe des Farbstoffes ging langsam in eine grünliche, schliesslich in eine gelbliche über; und nach beendeter Reduktion wurde die zinnhaltige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der schwach gefärbte Rückstand wurde sodann in 800 ccm Wasser heiss gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das gelbe Filtrat wurde im Vakuum bei 12 mm Druck zur Trockene eingedampft; die gelbe Lösung färbte sich bei zunehmender Konzentration violett-braun. Nach dem Erkalten wurde rasch abgesaugt und der Niederschlag getrocknet. Durch Oxydationsmittel geht diese Leukoverbindung leicht wieder in den Farbstoff über.

Das Chlorhydrat stellt ein grau-violettes Pulver dar. Durch Umkrystallisieren aus Wasser konnte es in mikroskopisch kleinen, farblosen Nädelchen erhalten werden, welche im Schmelzröhrchen bei 167° sich bräunen und bei 173—175° schmelzen. In heisser Soda sind sie mit brauner Farbe leicht löslich, hieraus durch Salzsäure wieder als krystallinischer Niederschlag fällbar.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates liess sich diazotieren und mit ammoniakalischer Rotsalzlösung zu einem kirschroten Farbstoff kombinieren.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat bei 106° im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{13}H_{13}O_2N_3 \,.\, 2HCl.$$

Analyse.

I. 0,1802 g Substanz gaben
0,3245 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

II. 0,1913 g Substanz gaben
0,3441 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_3O_2 . 2\,HCl$. [M = 314]. %
I	II	
C 49,1	49,1	49,3
H 4,6	4,6	4,8.

Freie Carbonsäure.

Die freie Säure wurde aus ihrem salzsauren Salze durch Kochen mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Natrium erhalten. Sie ist gegen Luft noch viel empfindlicher als 4-Aminodiphenylamin-4'-carbonsäure und färbt sich in Berührung mit Sauerstoff bald schwarz. Sie kann daher nur unter völligem Luftabschluss (im Vakuum) unzersetzt aufbewahrt werden. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in heissem Wasser färbt sie sich ganz dunkel. In Alkohol ist sie leichter löslich, in Äther unlöslich. In kalter Soda löst sie sich ziemlich leicht mit braungelber Farbe; beim Kochen findet Zersetzung statt.

Zur Analyse wurde die Säure aus Wasser umkrystallisiert und im evakuierten Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

I. 0,1792 g Substanz gaben
0,4200 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

II. 0,1810 g Substanz gaben
0,4238 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{13}N_3O_2$ [M = 241] %
I	II	
C 63,9	63,8	64,1
H 5,1	5,2	5,4.

Salze.

a) Natriumsalz.

Die Carbonsäure wurde mit der aequivalenten Menge Soda in Wasser heiss gelöst und bis zur Krystallisation eingedampft. Das Natriumsalz scheidet sich hierbei, besonders beim Erkalten krystallinisch aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol nachgewaschen und bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Der Natriumgehalt entspricht der Formel:

$C_{12}H_{12}N_3 . COO\,Na$.

Analyse.

0,2893 g Substanz gaben
0,0786 g Na_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_2N_3Na$ [M = 263]
%	%
Na 8,8	8,7.

b) Kaliumsalz.

Da das Natriumsalz in Wasser äusserst leicht löslich ist und die krystallinische Ausscheidung mehr krustenartig erfolgt, habe ich das etwas schwerer lösliche und in Blättchen krystallisierende Kaliumsalz hergestellt.

Die Carbonsäure wurde mit der entsprechenden Menge festem Kaliumcarbonat in heissem Wasser gelöst und fast zur Trockene eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Salz krystallinisch aus, es wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Unter dem Mikroskop betrachtet besteht die krystallinische Ausscheidung aus fast farblosen Blättchen.

Der Kaliumgehalt entspricht der Formel:

$C_{12}H_{12}N_3 . COOK$.

Analyse.

0,2340 g Substanz gaben
0,0330 g K_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}O_2N_3K$ [M = 279]
%	%
K 14,10	13,9.

c) Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Carbonsäure mit überschüssigem Barytwasser, bis zur vollständigen Lösung, hergestellt. Nachdem das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze entfernt worden war, habe ich das Filtrat mit Hilfe eines Bunsen'schen Ventils zur Trockene eingedampft. Man erhält es als weissgraues Pulver, welches in kaltem Wasser etwas löslich ist; es enthält kein Krystallwasser.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz aus heisser, wässrig-alkoholischer Lösung mehrmals umkrystallisiert; es zeigte unter dem Mikroskop kleine, farblose Blättchen.

Der Baryumgehalt entspricht der Formel:

$$(C_{12}H_{12}N_3 . COO)_2Ba.$$

Analyse.

0,3252 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben
0,1234 g $BaSO_4$.

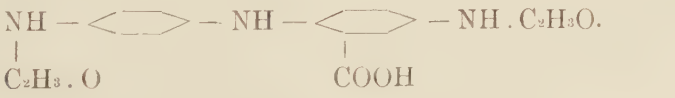
Gefunden:	Berechnet für: $C_{26}H_{24}N_6O_4Ba$ [M = 617]
%	%
Ba 22,3	22,1.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Die freie Carbonsäure wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Dabei ging die anfangs braune Farbe allmählich in eine dunkelrote über. Da beim Erkalten und Schütteln keine Ausscheidung eintrat, habe ich die Lösung zur Trockene eingedampft, den dunklen Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle eine Zeitlang gekocht. Die Lösung wurde dann heiss filtriert und das Filtrat der Krystallisation überlassen.

Das Acetylprodukt scheidet sich in schwach rötlich gefärbten Kryställchen aus, wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Es zeigt unter dem Mikroskop kleine Nadeln. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, zwischen 192—195°, während schon bei etwa 186° Schwarzfärbung eintritt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 106° im Kohlensäurestrom getrocknet. Die gefundenen Werte entsprechen einem Diacetylderivat folgender Konstitution:



Analyse.

0,1822 g Substanz gaben

0,4143 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{17}N_3O_4$ [M = 325]
%	%
C 62,0	62,3
H 5,5	5,2.

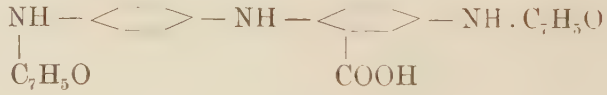
Benzoylierung.

Die freie Carbonsäure wurde in Natronlauge und etwas Wasser gelöst und unter Kühlung tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben. Beim Schütteln erstarren die Öltropfen allmählich zu einer gelblich braungefärbten Krystallmasse, welche abgesaugt, zuerst mit wenig Sodalösung, dann mit Wasser und schliesslich mit Äther gewaschen wurde.

Derbe Krystalle, welche, auf dem Platinblech geglüht, schmelzen und schwerverbrennliche Kohle zurücklassen.

In kalter Sodalösung ist die benzoylierte Carbonsäure mit bräunlicher Farbe ziemlich leicht löslich; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich krystallinisch aus. Schmelzpunkt 138°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Werte der Elementaranalyse entsprechen zwei Benzoylgruppen, somit folgender Formel:

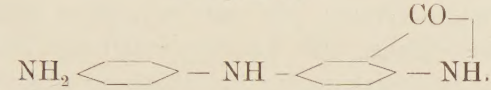


Analyse.

0,1809 g Substanz gaben
0,4743 g CO_2 und 0,0794 g H_2O..

Gefunden:	Berechnet für: $C_{27}H_{21}N_3O_4$ [M = 448]
%	%
C 71,5	71,8
H 4,9	4,7.

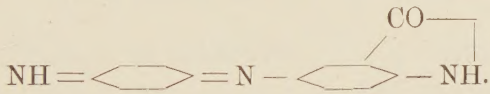
5) 4,4'-Diamino-diphenylamin-3'-carbonsäure-anhydrid



Die Darstellung erfolgte nach demselben Verfahren wie die der 4,4'-Diamino-diphenylamin-2'-carbonsäure.

Wenn man p-Phenylendiamin mit o-Amino-benzoësäure unter Oxydation mit Natriumhypochlorit und Kupfersulfat zwei Stunden rührt, so geht die anfangs braungelbe Farbe in eine schön dunkelrote über. Gleichzeitig bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Die Analyse stimmt für das zu erwartende Indamin, wenn Abspaltung von 1 Molekül Wasser angenommen wird, also für die Formel:



Analyse.

0,1791 g Substanz gaben
0,4604 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_9N_3O$ [M = 221]
%	%
C 70,1	69,9
H 4,2	4,1.

Reduktion.

60 g Farbstoff wurden in 170 ccm konzentrierter Salzsäure und 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und mit 35 g Zinn reduziert. Die zinnhaltige Lösung wurde dann zur Trockene eingedampft und der dunkelbraune Rückstand in 3 l heissem Wasser gelöst. Nach dem vollständigen Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde das bräunlich-gelbe Filtrat im Vakuum bei 12 mm Druck fast zur Trockene eingedampft.

Chlorhydrat.

Das salzsaure Salz der Leukoverbindung wurde als dunkelviolett gefärbte Krystallmasse erhalten, welche sich im evakuierten Exsikkator trocknen und aufbewahren liess. An der Luft länger liegend färbt sich die Substanz schwarz; auf dem Platinblech geglüht, zersetzt sie sich unter Aufblähung und verbrennt aschefrei.

Die wässrige Lösung gibt mit salpetriger Säure Rotfärbung ohne eine Ausscheidung. Die Lösung enthält eine Diazoverbindung, welche sich mit ammoniakalischer Rotsalzlösung zu einem roten Farbstoff von unreiner Nuance kuppelt.

Mit Wasserstoffsuperoxyd liefert die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Chlorhydrates einen violett-schwarzen, in Alkali unlöslichen Farbstoff.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat im evakuierten Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse.

0,1904 g Substanz gaben
0,4147 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_3O$. HCl [M = 260
%	%
C 59,4	59,6
H 4,9	4,6.

Freies Anhydrid.

Eine konzentrierte Lösung des salzsauren Salzes wurde mit einer Lösung von Natriumacetat eine Zeit lang gekocht. Beim langsamen Erkalten schied sich das Anhydrid krystallinisch aus. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, daher aus Wasser umkrystallisierbar. Schmelzpunkt: 180—180,5°.

Es besitzt keine sauren Eigenschaften, löst sich auch nur wenig in heissen Alkalien auf, sich beim Erkalten wieder ausscheidend; beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt schwache Kohlensäureentwicklung.

Analyse.

I. 0,1832 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben
0,4632 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

II. 0,1851 g Substanz gaben
0,4684 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.

Gefunden: %		Berechnet für: $C_{13}H_{11}N_3O$ [M = 223] %
I	II	
C 68,9	69,0	69,3
H 5,2	5,2	4,9.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Das freie Anhydrid wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht.

Die anfangs dunkelbraungefärbte Lösung wurde beim Erkalten heller und beim längeren Stehen und Schütteln schied sich ein rötlichweisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und getrocknet ein schwach rötlich gefärbtes Pulver darstellt. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren und schmilzt dann bei 213—214°.

Analyse.

0,1911 g der bei 106° getrockneten Substanz gaben
0,4691 g CO_2 und 0,0890 g H_2O.

Gefunden: %	Berechnet für: $C_{15}H_{13}O_2N_3$ [M = 265] %
C 66,9	67,4
H 5,2	4,9.

Die Analyse stimmt mit der Formel eines Monoacetylderivates

überein.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Carl Gebauer, am 25. Juni 1882 zu Budapest als Sohn des Kaufmanns Johannes Gebauer. Von 1890 bis 1898 besuchte ich das Obergymnasium der evang. Gemeinde (Augsburgischer Konfession) in Budapest und 1898 bis 1901 die dortige Handelsakademie. Im Sommer 1901 erhielt ich das Zeugnis der Reife. Michaelis 1903 bezog ich die Universität Halle und widmete mich dort dem Studium der Chemie. Vom 1. Oktober 1906 bis 1907 genügte ich meiner Militärpflicht beim K. und K. Inf.-Regt. „Erzherzog Albrecht“ No. 44 in Budapest. Hiernach liess ich mich wieder in Halle a. S. immatrikulieren.

Am 11. Mai 1908 bestand ich das Verbandsexamen und am 4. August 1909 das Examen rigorosum.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: Doebner †, Dorn, Erdmann, Fries, v. Fritzsch †, Grenacher, Klebs †, Luedecke, Riehl, Scupin, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Walter. Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.